

<p>2005-048310/05 A25 (A84 A95) BADI 2003.06.03 BASF AG *WO 2004106408-A1 2003.06.03 2003-1024998(+2003DE-1024998) (2004.12.09) C08G 65/30</p> <p>Polyetherpolyols, useful for the synthesis of polyurethanes, preferably flexible polyurethane foam, are prepared by treatment of the polyetherpolyol with steam optionally with an inert gas</p> <p>C2005-016440 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW) R(AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW)</p> <p>Addnl. Data: OSTROWSKI T, RUPPEL R, BAUME E, HARRE K 2004.06.03 2004WO-EP006011</p>	<p>A(5-G3, 5-H1A, 10-D, 10-D3, 12-S2, 12-S2D)</p> <p>(A) reaction of at least one alkylene oxide with at least one initiator compound in the presence of a double metal cyanide compound to form a polyetherpolyol; and (B) treatment of the polyetherpolyol from (A) with steam optionally with an inert gas.</p> <p><u>USE</u> The polyetherpolyol (I) is useful for the synthesis of polyurethanes, preferably flexible polyurethane foam (claimed), for mattresses, cushions, molded parts for automobiles and upholstered furniture.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> The polyetherpolyol (I) is produced in a cost effective process and has a low volatile byproduct content.</p>
<p><u>NOVELTY</u> Polyetherpolyols (I) are prepared by:</p>	<p><u>EXAMPLE</u> A polyether alcohol (OH number of 48.8 mg KOH/g, acid number WO 2004106408-A+</p>

of 0.013 mg KOH/g, water content of 0.011%, mol. wt. of 3055 g/mole and viscosity of 566 mPas) was prepared by reaction of propylene oxide (14910 g), and ethylene oxide (1940 g) in the presence of a glycerol initiated and phosphoric acid treated propoxylate (3200 g, OH number of 298 mgKOH/g) and double metal cyanide catalyst (44 g, prepared according to EP-A0862947). The resulting polyether alcohol was passed through a bubble column and stripped with steam in a nitrogen atmosphere (300 mbar). The product was then dried using a nitrogen stream and analysed by headspace chromatography. Stripping for 6 hours reduced headspace product area from 254871 to 2419.

TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Process: The polyetherpolyol is treated with steam alone in step (B). Step (B) is carried out at a pH of less than 10. The polyetherpolyol intermediate has an acid number of 0.01-0.5 mgKOH/g. A stabilizer is added prior to or during step (B). The process is carried out discontinuously.
(25ppDwgNo.0/0)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/106408 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 65/30**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006011

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juni 2004 (03.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 24 998.2 3. Juni 2003 (03.06.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OSTROWSKI, Thomas** [DE/DE]; Darwinstrasse 7B, 01109 Dresden (DE). **RUPPEL, Raimund** [DE/DE]; Braunschweiger Str. 8, 01127 Dresden (DE). **BAUM, Eva** [DE/DE]; Ruhlander Str. 123, 01987 Schwarzheide (DE). **HARRE, Kathrin** [DE/DE]; Silcherstr. 4, 01109 Dresden (DE).

(74) Anwalt: **HÖRSCHLER, Wolfram J.**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF POLYETHER ALCOHOLS BY USING DMC CATALYSIS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN UNTER VERWENDUNG DER DMC-KATALYSE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyetherols that involves the reaction of at least one alkylene oxide with at least one starter compound in the presence of at least one double metal cyanide compound to form a polyetherol and the treatment of the obtained polyetherol with steam or with an inert gas and steam. The invention also relates to the polyetherols themselves that can be obtained according to a method of the aforementioned type and to the use of these compounds for synthesizing polyurethanes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen umfassend die Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung zu einem Polyetherol und das Behandeln des erhaltenen Polyetherols mit Wasserdampf oder mit einem Inertgas und Wasserdampf, die nach einem derartigen Verfahren erhältlichen Polyetherole selbst sowie deren Verwendung für die Synthese von Polyurethanen.

WO 2004/106408 A1

Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung der DMC-Katalyse

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen umfassend die Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung zu einem Polyetherol und das Behandeln des erhaltenen Polyetherols mit Wasserdampf oder mit einem Inertgas und Wasserdampf, die nach einem derartigen Verfahren erhältlichen
10 Polyetherole selbst sowie deren Verwendung für die Synthese von Polyurethanen.

Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. Auch die Verwendung von Polyetherolen zur Synthese von Polyurethanen ist prinzipiell bekannt. Polyetheralkohole können beispielsweise durch basen- oder
15 säurekatalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an polyfunktionelle Starterverbindungen hergestellt werden. Als Starterverbindungen sind beispielsweise Wasser, Alkohole, Säuren oder Amine oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Der Nachteil derartiger Herstellungsverfahren liegt insbesondere darin, dass aufwendige Reinigungsschritte nötig sind, um die Katalysatorreste vom Reaktionsprodukt abzutrennen. Darüber hinaus steigt bei
20 derartig hergestellten Polyetherpolyolen mit zunehmender Kettenlänge der Gehalt an monofunktionellen Produkten und geruchsintensiven Verbindungen, die für die Polyurethan-Herstellung nicht erwünscht sind.

Multimetallcyanid-Verbindungen sind aus dem Stand der Technik als Katalysatoren für
25 Polyadditionen, insbesondere für ring-öffnende Polymerisationen von Alkylenoxiden bekannt, wie beispielsweise in der EP-A 0 892 002, EP-A 0 862 977 und in der EP-A 0 755 716 beschrieben. DMC-Verbindungen weisen bei der Polymerisation von Epoxiden eine hohe Aktivität als Katalysator auf.

30 Die WO 01/16209 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Starterverbindungen in Gegenwart einer Multimetallcyanid-Verbindung. Die WO 00/78837 beschreibt die Verwendung von mittels Multimetallcyanid-Katalysatoren aus Propylenoxid hergestellten Polyetherpolyolen zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen.
35 Problematisch ist hierbei, dass Verunreinigungen im Polyetherpolyol, die durch Nebenreaktionen entstehen können, zu einer Verunreinigung des daraus hergestellten

Polyurethans führen. In diesem Zusammenhang sind insbesondere niedermolekulare Verbindungen zu nennen, die zu einer Geruchsbelästigung führen können.

Der Geruch von Weichschaum-Polyethern stellt ein wichtiges Qualitätskriterium dar. Der enge Kontakt der Schaumstoffe mit dem menschlichen Körper führt dazu, dass störende Gerüche wie auch entweichende Produkte schädlich für den Organismus sein können.

Es ist daher notwendig, die Konzentration niedermolekularer Stoffe in den für die Herstellung der Schaumstoffe erforderlichen Komponenten zu minimieren. Da sowohl die Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyetherolen (PO und EO) zahlreiche Nebenprodukte enthalten, als auch bei der Reaktion aufgrund unerwünschter Nebenreaktionen weitere Komponenten entstehen, ist eine Reinigung des Polyetherols nach der Synthese erforderlich. Derartige Verunreinigungen können in den aus den Polyetherpolyolen hergestellten Polyurethanen in vielen Fällen zu geruchsintensiven Verbindungen führen. Dadurch sind die Polyurethane oder Polyurethan-Schaumstoffe nur eingeschränkt einsetzbar. Die Reduktion der Verunreinigungen in Polyetheralkoholen ist daher von vielfältigem Interesse. Insbesondere für den Einsatz in der Automobil- und Möbelindustrie werden zunehmend Polyurethane verlangt, die möglichst frei von Geruchsstoffen und Emissionen sind.

So beschreibt beispielsweise die EP-B 0 776 922 ein Verfahren zur Synthese von Polyetherpolyolen unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen, wobei im Anschluss an die Alkylenoxid-Addition an die Starterverbindung verbleibendes Alkylenoxid bei niedrigem Vakuum, gegebenenfalls unter Behandlung mit Stickstoff, entfernt wird.

Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, weitere Verfahren zur Herstellung von Polyetherolen bereit zu stellen, die zum einen kostengünstig sind und darüber hinaus Produkte liefern, die arm an niedermolekularen Nebenprodukten sind.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols mindestens umfassend die folgenden Schritte

- (1) Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung zu einem Polyetherol; und

- (2) Behandeln des Polyetherols aus Schritt (1) mit Wasserdampf oder mit einem Inertgas und Wasserdampf.

5 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst ein Polyetherol hergestellt und anschließend mit Wasserdampf oder mit Inertgas und mit Wasserdampf behandelt. Das erfindungsgemäße Verfahren führt dabei zu Polyetherolen, die einen überraschend geringen Anteil an Verunreinigungen aufweisen. Dabei ist es insbesondere überraschend, dass das Behandeln mit Wasserdampf von Polyetherolen, die mittels DMC-Katalyse synthetisiert
10 wurden, zu einer effektiveren Abtrennung von Verunreinigungen führt, als das entsprechende Behandeln von Polyetherolen, die mittels KOH-Synthese erhalten wurden. Dies ist beispielsweise deswegen überraschend, da das Behandeln von Polyetherolen, die noch DMC-Katalysatorreste aufweisen, grundsätzlich problematisch erscheint. So könnte beispielsweise ein Kettenabbau auftreten.

15

Das erfindungsgemäße Behandeln mit Wasserdampf bzw. mit einem Gemisch aus Wasserdampf und Inertgas führt zu einem besonders kostengünstigen Verfahren, da der Wasserdampf im Anschluss an die Synthese kondensiert werden kann. Durch die Kondensation des Wasserdampfs verringert sich die hydrodynamische Gasmenge, die durch
20 das Abluftsystem abgeführt werden muß. Dies verkleinert sowohl die Vakuumleitungen als auch die Apparate zur Vakuumerzeugung, was die Investitionskosten senkt. Bei Verwendung von nicht kondensierbaren Gasen muß die gesamte hydrodynamische Last über die Leitungen und Vakuumanlagen verarbeitet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es damit besonders bevorzugt, das gemäß Schritt (1) erhaltene Polyetherol im
25 Schritt (2) mit Wasserdampf alleine zu behandeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols, wobei das Behandeln gemäß Schritt (2) mit Wasserdampf alleine durchgeführt wird.

30

Erfindungsgemäß ist es weiter bevorzugt, wenn das Behandeln gemäß Schritt (2), also ein Stripp-Vorgang, erfolgt, solange das Produkt der Umsetzung gemäß Schritt (1) frisch ist. Erfindungsgemäß erfolgt die Entfernung störender Geruchsstoffe in kürzerer Zeit, wenn das Produkt frisch ist. Das ist insofern überraschend, als der Katalysator noch aktiv ist und
35 beispielsweise Reaktionen des Stripp-Mediums (Wasser) mit dem Polyetherol erfolgen könnten. Das mehrere Tage bei 20 °C gelagerte Produkt ist deutlich schwieriger zu desodorieren. Unter einem frischen Produkt wird dabei im Rahmen der vorliegenden

Erfindung verstanden, dass das Produkt nach Beendigung der Umsetzung gemäß Schritt (1) nicht länger als 12 Stunden gelagert wurde.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird daher Schritt (2) vorzugsweise innerhalb von
5 zwölf Stunden nach Schritt (1) durchgeführt, insbesondere innerhalb von sechs Stunden nach Schritt (1), vorzugsweise drei Stunden nach Schritt (1), besonders bevorzugt 30 Minuten nach Schritt (1).

10 Erfindungsgemäß kann Schritt (2) im Reaktionsgefäß selbst oder in einem separaten Behälter durchgeführt werden. Insbesondere bevorzugt ist es erfindungsgemäß, dass das Polyetherol nach Schritt (1) aus dem Reaktor abgepumpt wird und direkt in einen Stripp-Behälter überführt wird, in dem dann das Behandeln gemäß Schritt (2) erfolgt. Diese Ausführungsform hat darüber hinaus den Vorteil, dass teure Reaktorzeit eingespart werden kann, da der Schritt (2) in einem separaten Reaktionsgefäß durchgeführt wird.

15 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols, wobei Schritt (2) innerhalb von 12 Stunden nach Schritt (1) durchgeführt wird.

20 Als Starterverbindung eignen sich alle Verbindungen, die einen aktiven Wasserstoff aufweisen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind als Starterverbindungen OH-funktionelle Verbindungen.

25 Als Starterverbindung geeignet sind erfindungsgemäß beispielsweise die folgenden Verbindungen: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, sowie ein- oder mehrwertige Alkohole, wie Monoethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose. Bevorzugt werden als Polyetherpolyalkohole Anlagerungsprodukte von
30 Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Wasser, Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propandiol-1,2, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylendiamin, Triethanolamin, Pentaerythrit, Sorbit und/oder Saccharose einzeln oder in Mischungen eingesetzt.

35 Die Starterverbindungen können erfindungsgemäß auch in Form von Alkoxylaten zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind insbesondere Alkoxylate mit einem Molekulargewicht M_w in Bereich von 62 bis 15000 g/Mol

Ebenso geeignet als Starterverbindungen sind jedoch auch Makromoleküle mit funktionellen Gruppen, die aktive Wasserstoff-Atome aufweisen, beispielsweise Hydroxylgruppen, insbesondere solche, die in der WO 01/16209 genannt sind.

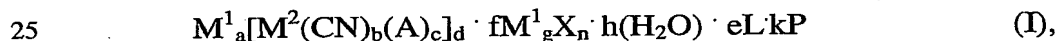
5 Insbesondere bevorzugt sind als Starterverbindungen monofunktionelle oder polyfunktionelle Alkohole mit 2 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß Starterverbindungen mit 8 bis 15 C-Atomen, insbesondere 10 bis 15 C-Atomen.

10 Für das erfindungsgemäße Verfahren können prinzipiell alle geeigneten Alkylenoxide eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise C₂-C₂₀-Alkylenoxide, wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Isobutylenoxid, Pentenoxid, Hexenoxid, Cyclohexenoxid, Styroloxid, Dodecenepoxid, Ocatdecenepoxid, und Mischungen dieser Epoxide. Insbesondere geeignet sind Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Pentenoxid, wobei Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und Isobutylenoxid besonders bevorzugt sind.

Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verbindungen verwendet werden.

20

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE 10117273.7 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator geeignet:



in der

30 - M¹ mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺ ist,

35 - M² mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺ ist,

- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null

ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

10 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und
15 plättchenförmig sind.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend
20 werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

25 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f , e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im Allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im Allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem
30 Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet
35 ist beispielsweise Berliner Blau.

Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm, bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm.

Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid wird dem Reaktionsgemisch unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartigen Zerfall des Alkylenoxids, insbesondere des Ethylenoxids, gegeben.

Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidsmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht, so erhält man Polyetherketten mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxidbausteine.

Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert der sich im Wesentlichen aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Werte.

- 5 Die Zugabe von Säure vor dem Behandeln gemäß Schritt (2), d.h. vor dem Strippen, oder vor der Synthese gemäß Schritt (1) kann den Stripp-Prozess erleichtern. Es ist beispielsweise möglich, dass als Acetale an die Alkohol-Endgruppen gebundene Aldehyde durch die Säurezugabe gespalten werden, was zu kürzeren Stripp-Zeiten führen kann. Erfindungsgemäß ist es daher bevorzugt, dass während der Behandlung gemäß Schritt (2)
- 10 ein pH-Wert von kleiner als 10 vorliegt. Erfindungsgemäß sollte jedoch der pH-Wert nicht unter einen Wert von 5,0, bevorzugt nicht unter 5,5 sinken, da eine zu große Zugabe von Säure eine anschließende Polyurethan-Synthese stört. Es wurde festgestellt, dass die mögliche Spaltung der Polyetherkette durch die Säure unter Bildung niedermolekularer Produkte nicht nachteilig für das Stripp-Ergebnis und die Stripp-Zeit ist.

15

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols, wobei während der Behandlung gemäß Schritt (2) ein pH-Wert von kleiner als 10 vorliegt.

- 20 Erfindungsgemäß liegt die Säurezahl des Polyetherols nach der Säurezugabe vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 0,5, bevorzugt 0,01 bis 0,1, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,05 mg KOH/g.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein
- 25 Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols, wobei das Polyetherol vor dem Behandeln gemäß Schritt (2) eine Säurezahl von 0,01 bis 0,5 mg KOH/g aufweist.

- Prinzipiell eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle dem Fachmann bekannten geeigneten Säuren zur Einstellung des pH-Werts bzw. der Säurezahl.
- 30 Erfindungsgemäß besonders geeignet sind Mineralsäuren wie beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Iodsäure, Periodsäure, Bromsäure oder Perbromsäure, bevorzugt Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich geführt
- 35 werden. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren diskontinuierlich durchgeführt.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols, wobei das Verfahren diskontinuierlich durchgeführt wird.

5 Erfindungsgemäß kann für das Behandeln gemäß Schritt (2) eine reine Blasensäule oder eine gerührte Blasensäule eingesetzt werden, sofern das Verfahren im Batch-Betrieb geführt wird. Dabei ist es erfindungsgemäß bevorzugt, eine reine Blasensäule einzusetzen. Im Batch-Betrieb hat sich gezeigt, dass eine reine Blasensäule effektiver als eine gerührte Blasensäule ist. Dies ist überraschend, weil zu erwarten ist, dass in der gerührten
10 Blasensäule die Verweilzeit der Blasen länger ist sowie dass große Blasen zerschlagen werden und dadurch der Stripp-Vorgang effektiver sein sollte.

Erfindungsgemäß ist es darüber hinaus möglich, dass dem Reaktionsgemisch oder einer der Komponenten vor oder nach der Umsetzung gemäß Schritt (1) oder auch während dem
15 Behandeln gemäß Schritt (2) ein Stabilisator zugesetzt wird. Dies kann die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten aufgrund von Oxidationsprozessen verhindern. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols, wobei vor oder während dem Behandeln gemäß Schritt (2) ein Stabilisator zugegeben wird.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten Stabilisatoren eingesetzt werden.

Diese Stoffkomponenten umfassen Radikalfänger, Peroxidzer-setzer, Synergisten und
25 Metaldesaktivatoren.

Als Antioxidantien werden beispielsweise sterisch gehinderte Phenole und aromatische Amine eingesetzt.

30 Beispiele für geeignete Phenole sind alkylierte Monophenole wie z.B. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT), 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methoxyphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphenol, 2,6-Di-*tert*-butyl-4-*iso*-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-*tert*-
35 butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonyl-phenole, wie z.B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)phenol, 2,4-

Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)phenol und Mischungen davon;

5 Alkylthiomethylphenole, wie z.B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-*tert*-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, Octyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox II135), 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol;

10 Tocopherole, wie z.B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon;

hydroxylierte Thiodiphenylether, wie z.B. 2,2'-Thio-bis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-*tert*-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-*tert*-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-*di-sec*-amylphenol), Thiodiphenylamin
15 (Phenothiazin), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid;

Alkylidenbisphenole, wie z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-*tert*-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-*tert*-butyl-4-butylphenol),
20 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-*tert*-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 1,1-Bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-*tert*-butyl-5-methyl-2-hydroxy-benzyl)4-methylphenol,
25 1,1,3-Tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-*n*-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat, Bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-*n*-
30 dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan;

und andere Phenole wie beispielsweise Methyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (PS40), Octadecyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox II076), N,N'-
35 Hexamethylen-bis-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-hydrozimtsäure)amid, Tetrakis-[methylen-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy-hydrozimtsäure)]methan, 2,2'-Oxamido-bis[ethyl-3(3,5-di-

tert-butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Tris-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.

Beispiele für geeignete Amine sind 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, N-Methyl-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Bis(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(N-Methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, butylierte und octylierte Diphenylamine (Irganox I5057 und PS30), N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, 4-Dimethylbenzylidiphenylamin, etc..

Synergisten umfassen beispielsweise Verbindungen aus der Gruppe der Phosphite, Phosphonite, Hydroxylamine, beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl-phenyl)penta-erythritdiphosphit, Bis-isodecylloxypentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Tri-stearylsorbitriphosphit, Tetrakis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettaminen;

Metalldesaktivatoren sind z.B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloyl-amino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäuredihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

Erfindungsgemäß bevorzugte Stabilisatoren sind 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT), Octyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox II135), Thiodiphenylamin

(Phenothiazin), Methyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (PS40), Octadecyl(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat (Irganox I1076) und butylierte und octylierte Diphenylamine (Irganox I5057 und PS30).

5 Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Polyetherole erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren. Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Polyetherol, erhältlich nach einem Verfahren mindestens umfassend die folgenden Schritte

10 (1) Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung zu einem Polyetherol; und

(2) Behandeln des Polyetherols aus Schritt (1) mit Wasserdampf oder mit einem Inertgas und Wasserdampf.

15 Die Polyetherole erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zeichnen sich insbesondere durch einen geringen Anteil an Verunreinigungen aus. Dies äußert sich im Wesentlichen durch den niedrigen Geruch des Polyols und geringe FOG- und VOC-Werte, die für die Automobil- und Möbelindustrie von Bedeutung sind.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Polyetherole eignen sich aufgrund der geringen Anteile an Verunreinigungen insbesondere zur Herstellung von Polyurethanen. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Polyetherols erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren oder eines erfindungsgemäßen Polyetherols zur Synthese von
25 Polyurethanen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyetherole eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen, Polyurethan-Gieshäuten und Elastomeren. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß hergestellten Polyetherole zur Synthese von Polyurethan-
30 Weichschaum eingesetzt. Dabei kann es sich beispielsweise um Blockweichschäume oder Formweichschäume handeln. Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung eines Polyetherols erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren oder eines erfindungsgemäßen Polyetherols zur Synthese von Polyurethanen, wobei das Polyurethan ein Polyurethanweichschaum ist.

35 Unter Polyurethan-Schaumstoffen werden insbesondere Schaumstoffe bevorzugt, die in der Automobil- und Möbelindustrie verwendet werden. Derartige Polyurethane sind

beispielsweise geeignet zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Formkörper aus Polyurethan-Blockweisschaum. Vorteilhaft ist hier der geringe Gehalt an Verunreinigungen, da so keine störenden Gerüche auftreten, die aus dem Weisschaumformteil austreten können. Darüber hinaus sind die VOC- und FOG-Werte
5 niedrig.

Erfindungsgemäße Formkörper sind beispielsweise Matratzen, Kissen, Formteile für die Automobilindustrie oder Polstermöbel.

10 Im Folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

BEISPIELE

Allgemeine Herstellvorschrift:

15

Katalysatorherstellung:

Die Katalysatorherstellung erfolgte gemäß Beispiel 1 der EP-A 0 862 947.

20 200 ml stark saurer Ionenaustauscher K2431 der Fa. Bayer AG wurden mit 80 g 37%iger Salzsäure regeneriert und mit Wasser so lange gewaschen, bis der Ablauf neutral war. Danach wurde eine Lösung von 17,8 g Kaliumhexacyanocobaltat in 100 ml Wasser auf die Austauschersäule gegeben. Die Säule wurde danach so lange eluiert, bis der Auslauf wieder neutral war. Die so gewonnenen 368 g Eluat wurden auf 40°C erwärmt, und unter Rühren
25 wurde eine Lösung von 20,0 g Zinkacetat in 100 ml Wasser zugegeben. Die entstehende Suspension wurde bei 40°C weitere 10 Minuten gerührt. Danach wurden 84 g Ethylenglycoldimethylether zugegeben und die Lösung bei 40°C weitere 30 Minuten gerührt. Danach wurde der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 300 ml Ethylenglycoldimethylether gewaschen. Der so behandelte Feststoff wurde bei
30 Raumtemperatur getrocknet. Mittels Atomadsorptionsspektroskopie wurde der Kaliumgehalt bestimmt. Es konnte kein Kalium nachgewiesen werden (Nachweisgrenze 10 ppm). Der Katalysator wurde in einem mit Phosphorsäure aufgearbeiteten Propoxylat (hergestellt mittels KOH-Katalyse, glyzeriengestartet, OH-Zahl: 298 mg KOH/g) dispergiert, so dass sich eine DMC-Konzentration von 4,53 % ergab.

35

Polyolsynthese:

3200 g eines glyzeringestarteten und mit Phosphorsäure aufgearbeiteten Propoxylats mit einer OH-Zahl von 298 mg KOH/g wurden im 20l-Rührkesselreaktor mit 44 g einer 4,53%igen DMC-Katalysatorsuspension (entsprechend 100 ppm DMC-Katalysator, bezogen auf das herzustellende Produkt) versetzt und bei 120 °C und einem Vakuum von ca. 40 mbar entwässert, bis der Wassergehalt unter 0,02 % lag. Anschließend wurden etwa 400 g Propylenoxid zudosiert und das Anspringen der Reaktion abgewartet, was an einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung und einem schnellen Abfallen des Reaktordrucks erkennbar war. Nachfolgend wurden bei gleicher Temperatur 16450 g eines Gemischs aus 14910 g Propylenoxid und 1940 g Ethylenoxid in einem Zeitraum von ca. 2,5 Stunden zudosiert. Nach Erreichen eines konstanten Reaktordrucks nach Dosierende wurden nicht umgesetzte Monomere und andere flüchtige Bestandteile im Vakuum abdestilliert, und das Produkt abgelassen.

Der erhaltene, farblose Polyetheralkohol besaß folgende Kennwerte:

15	OH-Zahl	48,8 mg KOH/g (bestimmt nach ASTM D 2849)
	Säurezahl	0,013 mg KOH/g,
	Wassergehalt	0,011%,
	Viskosität (25°C)	566 mPas,
	Mw	3055g/mol,
20	D	1,375

Beispiel 1

25 Frisches Produkt, direkt aus dem Reaktor, wurde gestrippt. Ein Teil dieses Produkts wurde unter Stickstoff abgekühlt und 5 Tage bei 20 °C gelagert (Stickstoffbeschleierung). Anschließend wurde auch dieses Produkt gestrippt. Die Unterschiede in den Flächen der Ausgangsprobe stellen den üblichen Messfehler der Methode dar.

30 Für den Strippprozess wurde eine Blasensäule (ID=10 cm) eingesetzt, die zur Temperierung einen Doppelmantel und am Boden zur Gaseinleitung einen Ringverteiler (d=4 cm) mit zahlreichen Bohrungen aufwies. Die Temperatur der Blasensäule wurde über handelsübliche Thermostaten, die mit Thermoöl betrieben werden, konstant gehalten. Das zum Strippen notwendige Wasser wurde über einen elektrischen Wasserverdampfer (GESTRA GmbH, Bremen, DINO-Elektrodampferzeuger, Typ NDD 18) verdampft und in 35 die Blasensäule über den Ringverteiler eingespeist. Der Druck in der Blasensäule wurde mittels einer Vakuumpumpe konstant bei 300 mbar gehalten. Es wurde für Stickstoff

derselbe Gasverteiler verwendet. Stickstoff wurde einer handelsüblichen Druckgasflasche entnommen (6.0er Qualität).

Für das Strippen wurde das hergestellte Polyol unter inerten Bedingungen bei Rautemperatur mittels einer Pumpe in eine mit Stickstoff inertisierte Blasensäule gepumpt. Anschließend wurde das Polyol auf die Stripptemperatur aufgeheizt. Gleichzeitig wurde der Druck in der Blasensäule eingestellt. Wasserdampf bzw. Stickstoff wurden über einen Ringverteiler eingespeist, wobei die Menge über einen Wasserdampfmesser bzw. Rotamer kontrolliert wurde. Nach dem Strippprozess mit Wasserdampf wurde dieser abgeschaltet, und das Produkt mittels Stickstoff getrocknet (13 NI/h). Der Stickstoff wurde über denselben Ringverteiler eingespeist.

Die Headspaceflächen wurden mittels Gaschromatographie bestimmt. Das Polyol wurde zunächst mit 4000 ppm BHT stabilisiert. Ca. 3 g Probe wurden in 10 ml Probenflaschen eingefüllt, und diese mit hochtemperaturfesten Septa verschlossen. Anschließend wurde die Probe in den Probengeber gegeben und für genau 2 Stunden bei 140 °C getempert. Dabei bildete sich über der Flüssigkeit die Gasphase (Headspace) aus. Nach der Temperierzeit wurde die Gasphase mittels Gaschromatographie analysiert. Die Bestimmung der Headspaceflächen erfolgte mittels Flammen-Ionisations-Detektoren.

Analysenbedingungen:

Säule:	DB-Wax (0,25mmID, 0,25µm Filmdicke, 30 m)
Trärgas:	Helium
Brenngas:	Wasserstoff und synthetische Luft (optimiert)
Vordruck:	am GC 7,5 psi
Fluß:	0,5 ml/min
Temperatur (Detektor):	250°C
Temperatur (Injektor):	150°C
Temperatur (oven):	10 min 50°C /10°/min, 240°C 20 min
Splitverhältnis:	1:20
Equilibration time:	001
Badtemperatur:	140°C (120°C)
Valve/Loop Temp.:	150°C (130°C)
Integrationsmethode:	PO 2.MTH

Tabelle 1.1

Bedingungen: 6 kg Produkt, 80 g Wasser pro Minute, Reaktordurchmesser 10 cm. Headspaceflächen bestimmt bei 140 °C, 2 h erhitzen, stabilisiertes Produkt (4000 ppm BHT). $T = 120\text{ °C}$, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt = 11 mPas, $\eta_{120\text{ °C}}$, altes Produkt = 12,5 mPas,

Strippzeit, h	Frishes Produkt Flächen	Gealtertes Produkt Flächen
0	254871	248957
2	51240	122415
4	24888	74521
6	2419	10248

5

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt. Beim Strippen wurde das frische Produkt verwendet.

10

Tabelle 2.1

Bedingungen: 6 kg Produkt, 80 g Wasser pro Minute beim Dampfstrippen, 13 NL/min beim Stickstoffstrippen, Reaktordurchmesser 10 cm. Headspaceflächen bestimmt bei 140 °C, 2 h erhitzen, stabilisiertes Produkt (4000 ppm BHT). $T = 120\text{ °C}$, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt = 11 mPas

15

Strippzeit, h	Frishes DMC-Produkt, Dampfstrippen, Flächen	Frishes DMC-Produkt, Stickstoffstrippen, Flächen
0	254871	254880
2	51240	112548
4	24888	58745
6	2419	14525

Beispiel 3

20

Beispiel 3 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Der pH-Wert des Originalprodukts wurde anschließend durch Zugabe von Phosphorsäure auf einen Wert von 6,0 bzw. 8,0 eingestellt.

Tabelle 3.1

Bedingungen: 6 kg Produkt, 80 g Dampf pro Minute, Reaktordurchmesser 10 cm, Headspaceflächen bestimmt bei 140 °C, 2 h erhitzen, stabilisiertes Produkt (4000 ppm BHT). $T = 120\text{ °C}$, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt, $pH = 6,0 = 11\text{ mPas}$, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt, $pH = 8,0 = 11\text{ mPas}$

Strippzeit, h	Frishes DMC-Produkt, Dampfstrippen Flächen $pH = 6,0$	Frishes DMC-Produkt, Dampfstrippen, Flächen $pH = 8,0$
0	254871	254825
2	51240	75254
4	24888	42587
6	2419	9874

Beispiel 4

Beispiel 4 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Es wurde ein Rührkessel mit 20 L Volumen eingesetzt. Der Rührkessel war mit einem Schrägblattrührer ausgestattet. Die Zufuhr von Dampf erfolgte mit Hilfe eines Begasungsringes am Reaktorboden.

Tabelle 4.1

Bedingungen: 10 kg Produkt, Dampfstrippen mit 250 g Dampf pro Minute, Reaktordurchmesser 10 cm. Headspaceflächen bestimmt bei 140 °C, 2 h erhitzen, stabilisiertes Produkt (4000 ppm BHT). $T = 120\text{ °C}$, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt = 11 mPas

Strippzeit, h	Frishes DMC-Produkt mit Rührer Flächen	Frishes DMC-Produkt, ohne Rührer Flächen
0	258154	257998
2	121416	56522
4	58745	23356
6	15423	5487

Beispiel 5

Beispiel 5 wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Um den Einfluß der Stabilisatorzugabe zu untersuchen, wurde zum einen vor der Synthese und vor dem Strippen Stabilisator zugesetzt. Zum Vergleich wurde ein dritter Versuch ohne Zugabe von Stabilisator durchgeführt. Für Fälle zwei und drei wurde das gleiche Produkt verwendet. Es wurde nur Dampfstrippen getestet in der Blasensäule ohne Rührer. Es wurden 1000 ppm Irganox I1135 als Stabilisator verwendet.

Tabelle 5.1

Bedingungen: 6 kg Produkt, 80 g Dampf pro Minute, Reaktordurchmesser 10 cm. Headsplaceflächen bestimmt bei 140 °C, 2 h erhitzen, stabilisiertes Produkt (4000 ppm BHT). T = 120 °C, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt, ohne Stabilisator = 11 mPas, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt mit Stabilisator = 11 mPas, $\eta_{120\text{ °C}}$, frisches Produkt bereits mit Stabilisator hergestellt = 11 mPas

Strippzeit, h	Frisches DMC-Produkt, Produkt ohne Stabilisator Flächen	Frisches DMC-Produkt, Stabilisator vor dem Strippen zugegeben Flächen	Frisches DMC-Produkt, Stabilisator vor der Synthese zugegeben Flächen
0	254871	255223	198547
2	51240	23548	19874
4	24888	9854	5875
6	2419	223	275
Stabilisator gehalt nach dem Strippen	0	850	800

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Polyetherols mindestens umfassend die folgenden Schritte
- 10 (1) Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung zu einem Polyetherol; und
- (2) Behandeln des Polyetherols aus Schritt (1) mit Wasserdampf oder mit einem Inertgas und Wasserdampf.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandeln gemäß Schritt (2) mit Wasserdampf alleine durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (2) innerhalb von 12 Stunden nach Schritt (1) durchgeführt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während der Behandlung gemäß Schritt (2) ein pH-Wert von kleiner als 10 vorliegt.
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherol vor dem Behandeln gemäß Schritt (2) eine Säurezahl von 0,01 bis 0,5 mg KOH/g aufweist.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor oder während dem Behandeln gemäß Schritt (2) ein Stabilisator zugegeben wird.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren diskontinuierlich durchgeführt wird.
- 35 8. Polyetherol, erhältlich nach einem Verfahren mindestens umfassend die folgenden Schritte

(1) Umsetzung mindestens eines Alkylenoxids mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung zu einem Polyetherol; und

5

(2) Behandeln des Polyetherols aus Schritt (1) mit Wasserdampf oder mit einem Inertgas und Wasserdampf.

10

9. Verwendung eines Polyetherols erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Polyetherols gemäß Anspruch 8 zur Synthese von Polyurethanen.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan ein Polyurethanweisschaum ist.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/006011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/27185 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); DINSCH STefa) 19 April 2001 (2001-04-19) Beispiel 6 zusammen mit Seite 7 Z. 5 -----	1-10
X	WO 03/025045 A (BRONS JEROEN FRANS JOCHEM ; ELEVELD MICHIEL BAREND (NL); SHELL INT RES) 27 March 2003 (2003-03-27) Beispiel 6 zusammen mit Seite 11 Z. 1-21 -----	1-10
A	WO 92/14773 A (DU PONT) 3 September 1992 (1992-09-03) the whole document -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2004

Date of mailing of the international search report

25/08/2004

Name and mailing address of the ISA.

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kositza, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006011

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0127185	A	19-04-2001	DE 19949091 A1	26-04-2001
			AT 242284 T	15-06-2003
			AU 7524400 A	23-04-2001
			BR 0014700 A	18-06-2002
			CA 2387152 A1	19-04-2001
			CN 1379792 T	13-11-2002
			CZ 20021307 A3	13-11-2002
			DE 50002490 D1	10-07-2003
			WO 0127185 A2	19-04-2001
			EP 1228117 A2	07-08-2002
			ES 2200939 T3	16-03-2004
			HU 0203076 A2	28-12-2002
			JP 2003511532 T	25-03-2003
			PL 355494 A1	04-05-2004
			US 6753402 B1	22-06-2004
WO 03025045	A	27-03-2003	EP 1295902 A1	26-03-2003
			WO 03025045 A1	27-03-2003
			US 2003073873 A1	17-04-2003
WO 9214773	A	03-09-1992	US 5149862 A	22-09-1992
			AU 1581392 A	15-09-1992
			DE 69203859 D1	07-09-1995
			DE 69203859 T2	14-03-1996
			EP 0573602 A1	15-12-1993
			ES 2077411 T3	16-11-1995
			JP 2976383 B2	10-11-1999
			JP 6505515 T	23-06-1994
			KR 193017 B1	15-06-1999
			WO 9214773 A1	03-09-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/27185 A (GROSCH GEORG HEINRICH ; BASF AG (DE); BAUER STEPHAN (DE); DINSCH STEFA) 19. April 2001 (2001-04-19) Beispiel 6 zusammen mit Seite 7 Z. 5	1-10
X	WO 03/025045 A (BRONS JEROEN FRANS JOCHEM ; ELEVELD MICHIEL BAREND (NL); SHELL INT RES) 27. März 2003 (2003-03-27) Beispiel 6 zusammen mit Seite 11 Z. 1-21	1-10
A	WO 92/14773 A (DU PONT) 3. September 1992 (1992-09-03) das ganze Dokument	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

17. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kositza, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0127185	A	19-04-2001	DE	19949091 A1	26-04-2001
			AT	242284 T	15-06-2003
			AU	7524400 A	23-04-2001
			BR	0014700 A	18-06-2002
			CA	2387152 A1	19-04-2001
			CN	1379792 T	13-11-2002
			CZ	20021307 A3	13-11-2002
			DE	50002490 D1	10-07-2003
			WO	0127185 A2	19-04-2001
			EP	1228117 A2	07-08-2002
			ES	2200939 T3	16-03-2004
			HU	0203076 A2	28-12-2002
			JP	2003511532 T	25-03-2003
			PL	355494 A1	04-05-2004
			US	6753402 B1	22-06-2004
WO 03025045	A	27-03-2003	EP	1295902 A1	26-03-2003
			WO	03025045 A1	27-03-2003
			US	2003073873 A1	17-04-2003
WO 9214773	A	03-09-1992	US	5149862 A	22-09-1992
			AU	1581392 A	15-09-1992
			DE	69203859 D1	07-09-1995
			DE	69203859 T2	14-03-1996
			EP	0573602 A1	15-12-1993
			ES	2077411 T3	16-11-1995
			JP	2976383 B2	10-11-1999
			JP	6505515 T	23-06-1994
			KR	193017 B1	15-06-1999
			WO	9214773 A1	03-09-1992